

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-202289

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

G01N 27/64

G01N 27/62

G01N 30/72

H01J 49/10

H01J 49/40

(21)Application number : 2001-000519

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 05.01.2001

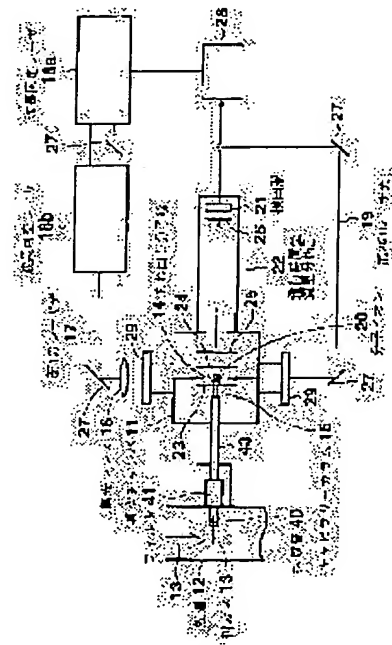
(72)Inventor : FUTAMI HIROSHI

## (54) TWO-WAVELENGTH PHOTOIONIZATION MASS SPECTROMETER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a two-wavelength photoionization mass spectrometer capable of directly analyzing dioxins in exhaust gas.

SOLUTION: This mass spectrometer is equipped with a sample introduction means 15 for introducing continuously exhaust gas 13 from a gas duct 12 into a vacuum chamber 11 as leakage molecular beams 14, a first laser irradiation means comprising a wavelength fixed laser 18a and a wavelength variable laser 18b for irradiating first pulse laser beams 17 into the introduced leakage molecular beams 14 through a condensing lens 16, a second laser irradiation means comprising the wavelength fixed laser 18a for irradiating the condensing position of the first laser beams 17 with second pulse laser beams 19 in the spatially overlapped state without the aid of the condensing lens, and a time-of-flight mass spectrometer 22 equipped with an ion detector 21 for analyzing molecular ion 20 generated by being ionized by irradiating the leakage molecular beams 14 with the first laser beams 17 and the second laser beams 19 in the spatially and temporally overlapped state.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開2002-202289

(P2002-202289A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-リ-ト*(参考)
G 0 1 N 27/64		G 0 1 N 27/64	B 5 C 0 3 8
27/62		27/62	K
	Z A B		Z A B V
30/72		30/72	A
H 0 1 J 49/10		H 0 1 J 49/10	

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

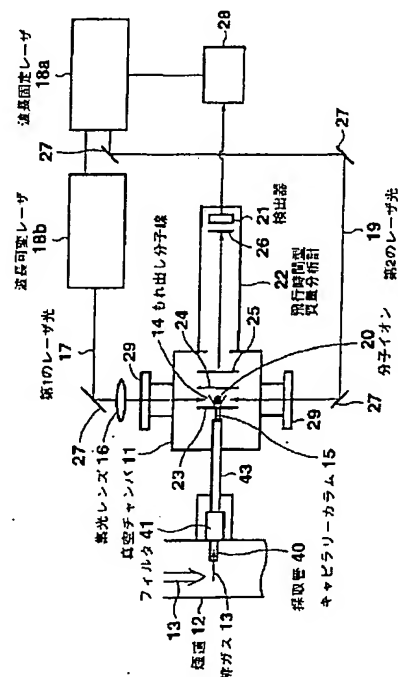
(21)出願番号	特願2001-519(P2001-519)	(71)出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22)出願日	平成13年1月5日(2001.1.5)	(72)発明者	二見 博 神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重工業株式会社横浜研究所内
		(74)代理人	100078499 弁理士 光石 俊郎 (外2名) Fターム(参考) 5C038 G007 GH08

(54) 【発明の名称】 二波長光イオン化質量分析装置

(57)【要約】

【課題】 排ガス中のダイオキシン類を直接分析する二波長光イオン化質量分析装置を提供することを課題とする。

【解決手段】 真空チャンバー１１内に煙道１２からの排ガス１３を洩れ出し分子線１４として連続的に導入する試料導入手段１５と、該導入された洩れ出し分子線１４中に集光レンズ１６を介して第１のバルスレーザ光１７を照射する波長固定レーザ１８ａと波長可変レーザ１８ｂからなる第１のレーザ照射手段と、上記第１のレーザ光１７の集光位置に空間的な重なりをもって第２のバルスレーザ光１９を集光レンズを介さずに照射する波長固定レーザ１８ａからなる第２のレーザ照射手段と、第１のレーザ光１７と第２のレーザ光１９とが空間的及び時間的な重なりをもって洩れ出し分子線１４に照射してイオン化し、生成した分子イオン２０の分析を行うイオン検出器２１を備えた飛行時間型質量分析装置２２とを備えてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空容器内に試料を導入する試料導入手段と、

該導入された試料に波長の異なるレーザ光を空間的な重なりをもって照射するレーザ照射手段と、

上記レーザ照射により生成した分子イオンの分析を行う飛行時間型質量分析装置とを備えてなると共に、

上記波長の異なるレーザ光の照射が、第1のレーザ光は集光レンズによりレーザ光を絞り込みつつ照射すると共に、第2のレーザ光は集光レンズを使用せずにレーザ光を絞り込みつつ照射することを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項2】 請求項1において、

上記第1のレーザ光の強度が第2のレーザ光の強度よりも強いことを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項3】 請求項1において、

上記第1のレーザが波長可変レーザであり、第2のレーザが波長固定レーザであることを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項4】 請求項1において、

上記試料導入手段が試料分子を超音速ジェット流のバルス状に導入するバルスバルブであることを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項5】 請求項1において、

上記試料導入手段が試料分子を洩れ出すように連続的に導入するキャピラリカラムであることを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項6】 請求項5において、

上記試料導入手段がキャピラリカラムであり、その孔径が250～530μmであることを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項7】 請求項5において、

上記キャピラリカラムから導入される洩れ出し分子線のレーザ照射位置と、上記キャピラリカラムの先端との距離が1mm以下であることを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項8】 請求項1において、

上記試料が焼却炉、熱分解炉、溶融炉等からの排ガスであることを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項9】 請求項1において、

上記飛行時間型質量分析装置がリフレクトロン型の質量分析装置であることを特徴とする二波長光イオン化質量分析装置。

【請求項10】 焼却炉、熱分解炉、溶融炉等から排出される排ガス中のダイオキシン類を含む燃焼ガスを直接採取する採取手段と、

該ダイオキシン類を含む採取ガスをリアルタイムで分析する請求項1乃至9のいずれか一項の二波長光イオン化質量分析装置とを備えてなり、

燃焼ガス中のダイオキシン類を直接分析することを特徴とするダイオキシン類分析装置。

【請求項11】 焼却炉、熱分解炉、溶融炉等の炉内に燃焼物を投入し、燃焼による発生熱量を一定に維持するとともに、ダイオキシン類などの有害ガスの発生を抑制する焼却炉における燃焼制御システムにおいて、焼却炉、熱分解炉、溶融炉等からの排ガス中のダイオキシン類を瞬時に計測可能な請求項1乃至9のいずれか一項の二波長光イオン化質量分析装置と燃焼用空気制御手段とを具備し、ダイオキシン類濃度を時間遅れなく検出し、検出したダイオキシン類濃度に応じて燃焼空気量を変化させることを特徴とする焼却炉における燃焼制御システム。

【請求項12】 請求項11において、

燃焼用空気の制御手段が一次燃焼空気又は二次燃焼空気のいずれか一方又は両方の空気量及び酸素濃度を制御することを特徴とする焼却炉における燃焼制御システム。

【請求項13】 請求項11において、

上記ダイオキシン類の排出制御が炉内温度、炉内ガス対流時間、炉内攪拌力のいずれか又はこれらの組合せにより制御することを特徴とする焼却炉における燃焼制御システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば都市ゴミ焼却炉、産業廃棄物焼却炉、污泥焼却炉等の各種焼却炉、熱分解炉、溶融炉等から排出される排ガス中のダイオキシン類を時間遅れなくリアルタイムで直接分析する二波長光イオン化質量分析装置及び該分析装置の分析結果を基にして炉内の燃焼を制御する燃焼制御システムに関する。

【0002】

【背景技術】ダイオキシンは微量で高い毒性を有しており、高感度の分析法の開発が望まれている。そこで、高感度分析が可能であるレーザ分析法の適用が考えられ、近年超音速ジェット法と共鳴増感多光子イオン化法とを組み合わせることにより、ダイオキシン類の一種である塩素置換体のスペクトルを測定することが可能であるとの提案がなされている（C.Weickhardt, R.Zimmermann, U.Bosel, E.W.Schlag, Papid Commun, Mass Spectrom, 7, 198 (1993)）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した提案では、気体試料を真空中にジェット噴出させ、瞬時に絶対零度近傍まで冷却することで、スペクトルを単純にする気体の分析方法であるが、ダイオキシン及びその誘導体（以下「ダイオキシン類」という。）の検出限界はppb程度としており、実際のダイオキシン分析を行うには5～6桁の濃縮が必要となり、検出に際し時間及び手間がかかるという問題がある。

【0004】また、旧来の手作業による分析では、分析結果がでるまでには、1乃至2ヵ月を要し、日々の焼却炉のダイオキシン類の発生を測定し、随時燃焼制御をすることで常に適正な規制値を満たす運転をすることが困難である。

【0005】また、レーザ光をサンプル分子に照射し、選択的にイオン化させることでサンプル分子を検出する方法が先に提案されている（特開平8-222181号公報参照）。

【0006】この計測装置の一例を図7を用いて説明する。図7に示すように、例えば焼却炉等の煙道01内からサンプリングプローブ02を介して排ガス03を吸引し、該排ガスを試料ガスとして超音速ジェット流04を形成するパルスバルブを有するノズル05を用いて真空チャンバ06中に噴出する噴出手段と、該噴出された超音速ジェット流04中にレーザ光07を照射し、共鳴増感イオン化過程にてダイオキシン類の同族体の分子イオン08を形成する波長固定レーザ09aと波長可変レーザ09bからなるレーザ照射手段09と、生成した分子イオン08のダイオキシン類の分析を行うイオン検出器010を備えた飛行時間型質量分析装置011とを備えてなるものである。なお、図7中、符号012はパルスドライバ、013はパルス遅延回路、014はデジタルオシロスコープ、015はミラー、016は集光レンズ及び017はレーザ導入窓を各々図示する。

【0007】しかしながら、上記レーザ光をナノ秒（ $10^{-9}$ 秒）パルスレーザとする場合では、スペクトル幅が狭いので、波長可変レーザを使用する必要があり、装置構成が大がかりとなると共に、塩素原子の数が多くなると、いわゆる重原子効果により、三重項系へ系間交差が起り励起寿命が短くなる結果、イオン信号が観察されず、十分な感度を得ることができないという問題がある。

【0008】また、サンプル分子を選択的にイオン化させる場合には、目的とするサンプル以外は検出することができず、排ガス中の現在のダイオキシン類の同族体のリアルタイム分析を行うことはできないという問題がある。また、選択的イオン化の場合には検出感度良好なナノ秒のレーザ光を利用しているが、上述したように、ダイオキシン類の直接分析は不可能である。すなわち、当該提案では特定の一つの異性体しか測定できないので、他の物質を測定するときには、波長掃引を行う必要があり、この波長掃引を行って測定する場合には、その度に波長を変化させる調整が必要となり、この調整に時間を要する結果、排ガス中のリアルタイムの分析は不可能である。また、当該提案では選択イオン化は波長が数nm（ピコメートル）のズレの変化で検出ピークが発現しないので、常に波長の校正が必要となり、実装されている焼却炉に隣接してダイオキシン類の検出を行う場合には、振動等を防止するために大がかりな耐震手段が必要

となると共に、波長校正の度にダイオキシン類の計測が中断されるという問題がある。

【0009】また、上記レーザ光をフェムト秒（ $10^{-15}$ 秒）パルスレーザとする場合では、重原子効果の影響は軽減されるが、スペクトル幅が広いので、非選択的に検出できるが、光子利用率が悪いという問題がある。

【0010】このため、励起三重項にある分子をイオン化するような第2の波長を使用することでイオン化効率を向上させることが提案されている。

【0011】このこの計測装置の一例を図8を用いて説明する。なお、図7の装置構成と同一の部材には同一の符号を付してその説明は省略する。

【0012】図8に示すように、2波長イオン化質量分析装置は、上述した装置に加え、噴出された超音速ジェット流04中に第1のレーザ光07を照射する波長固定レーザ09aと波長可変レーザ09bからなるレーザ照射手段09と、第2のレーザ光020を照射する波長固定レーザ021aと波長可変レーザ021bからなるレーザ照射手段021と、レーザ020の光路長を調整するプリズム023とをさらに備えてなるものである。

【0013】ここで、第1の波長と第2の波長とは時間的及び空間的にレーザを試料に照射しなければならないが、パルス遅延回路013のみでは、5ピコ秒以下の制御が不能であるので、第2の波長の光路長を任意に調整できるプリズム022を設ける必要があり、装置構成が複雑となるという問題がある。

【0014】また、超音速ジェットでは、分子のスペクトル幅が狭いために、第1の波長を数nmの精度で安定化する必要があり、実用的な計測手法とするのは困難であるという、問題がある。

【0015】しかも、焼却炉の燃焼制御の監視のためには、焼却炉近傍に計測手段を設ける関係上、振動等の影響は避けることができないが、図8に示すような装置では、振動変化に極めて弱いので、特に連続して長期間に亘って計測するには問題である。すなわち、一波長の光軸合せにおいても実機に適用することが困難であるのに、二波長の光軸合せにはさらに時間がかかるからである。

【0016】一方、従来においてCO濃度を測定することにより、ダイオキシン類の濃度を推定し、焼却炉等の燃焼制御することが提案されているが、CO濃度が100ppmと高い場合には、CO濃度とダイオキシン類濃度との相関関係があることは確認されている。しかしながら、図6に示すように、CO濃度が50ppm以下の低い濃度の領域になると、ダイオキシン類濃度とCO濃度との濃度相関がなくなり、CO濃度の測定のみでは、ダイオキシン類の発生を防止した有効な燃焼制御ができないという問題がある。特に、近年においては低CO濃度の燃焼制御が確立した結果、ダイオキシン類を直接測定した瞬時の計測により、ダイオキシン類の発生を適格

に防止することが要望されている。

【0017】さらに、従来よりダイオキシン類との濃度相関があるとされているクロロベンゼン(CB)やジクロロベンゼン(DCB)等のダイオキシン類前駆体を測定する場合には、ダイオキシン類を直接測定するものではないので、焼却炉内状態を適格に判定することができず、排ガス中におけるリアルタイム分析が要望され、その結果を燃焼制御に利用することが要望されている。

【0018】また、ダイオキシン類の濃度相関物質を測定する場合には、上述したように、選択イオン化では特定の一種類の物質を測定しているため、レーザー光の光軸のズレやサンプリング配管の目詰まり等の他の要因で実際にはダイオキシン類が発生しているにもかかわらず検出できない場合には、適格にダイオキシン類の濃度を測定することはできないという問題がある。また、これを解消するためには、測定装置を2台設け参照しつつ分析することが必要となるが、分析装置が大がかりとなるという問題がある。

【0019】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する第1の発明は、真空容器内に試料を導入する試料導入手段と、該導入された試料に波長の異なるレーザー光を空間的な重なりをもって照射するレーザー照射手段と、上記レーザー照射により生成した分子イオンの分析を行う飛行時間型質量分析装置とを備えてなると共に、上記波長の異なるレーザー光の照射が、第1のレーザー光は集光レンズによりレーザー光を絞り込みつつ照射すると共に、第2のレーザー光は集光レンズを使用せずにレーザー光を絞り込みつつ照射することを特徴とする。

【0020】第2の発明は、第1の発明において、上記第1のレーザー光の強度が第2のレーザー光の強度よりも強いことを特徴とする。

【0021】第3の発明は、第1の発明において、上記第1のレーザーが波長可変レーザーであり、第2のレーザーが波長固定レーザーであることを特徴とする。

【0022】第4の発明は、第1の発明において、上記試料導入手段が試料分子を超音速ジェット流のバースト状に導入するバーストバルブであることを特徴とする。

【0023】第5の発明は、第1の発明において、上記試料導入手段が試料分子を洩れ出すように連続的に導入するキャピラリカラムであることを特徴とする。

【0024】第6の発明は、第5の発明において、上記試料導入手段がキャピラリカラムであり、その孔径が250～530μmであることを特徴とする。

【0025】第7の発明は、第5の発明において、上記キャピラリカラムから導入される洩れ出し分子線のレーザー照射位置と、上記キャピラリカラムの先端との距離が1mm以下であることを特徴とする。

【0026】第8の発明は、第1の発明において、上記試料が焼却炉、熱分解炉、溶融炉等からの排ガスである

ことを特徴とする。

【0027】第9の発明は、第1の発明において、上記飛行時間型質量分析装置がリフレクトロン型の質量分析装置であることを特徴とする。

【0028】第10の発明は、焼却炉、熱分解炉、溶融炉等から排出される排ガス中のダイオキシン類を含む燃焼ガスを直接採取する採取手段と、該ダイオキシン類を含む採取ガスをリアルタイムで分析する第1乃至9の発明のいずれか一の二波長光イオン化質量分析装置とを備えてなり、燃焼ガス中のダイオキシン類を直接分析することを特徴とする。

【0029】第11の発明は、焼却炉、熱分解炉、溶融炉等の炉内に燃焼物を投入し、燃焼による発生熱量を一定に維持するとともに、ダイオキシン類などの有害ガスの発生を抑制する焼却炉における燃焼制御システムにおいて、焼却炉、熱分解炉、溶融炉等からの排ガス中のダイオキシン類を瞬時に計測可能な第1乃至9のいずれか一の二波長光イオン化質量分析装置と燃焼用空気制御手段とを具備し、ダイオキシン類濃度を時間遅れなく検出し、検出したダイオキシン類濃度に応じて燃焼空気量を変化させることを特徴とする。

【0030】第12の発明は、第11の発明において、燃焼用空気の制御手段が一次燃焼空気又は二次燃焼空気のいずれか一方又は両方の空気量及び酸素濃度を制御することを特徴とする。

【0031】第13の発明は、第11の発明において、上記ダイオキシン類の排出制御が炉内温度、炉内ガス対流時間、炉内攪拌力のいずれか又はこれらの組合せにより制御することを特徴とする。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を以下に説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

【0033】図1は本実施の形態にかかる二波長光イオン化質量分析装置の概略図である。図1に示すように、本実施の形態にかかる光イオン化質量分析装置は、真空チャンバー11内に煙道12からの排ガス13を洩れ出し分子線14として連続的に導入する試料導入手段15と、該導入された洩れ出し分子線14中に集光レンズ16を介して第1のバーストレーザー光17を照射する波長固定レーザー18aと波長可変レーザー18bからなる第1のレーザー照射手段と、上記第1のレーザー光17の集光位置に空間的な重なりをもって第2のバーストレーザー光19を集光レンズを介さずに照射する波長固定レーザー18aからなる第2のレーザー照射手段と、第1のレーザー光17と第2のレーザー光19とが空間的及び時間的な重なりをもって洩れ出し分子線14に照射してイオン化し、生成した分子イオン20の分析を行うイオン検出器21を備えた飛行時間型質量分析装置22とを備えてなるものである。また、図1中、23～26は電極、27はミラー、

28はデジタルオシロスコープ及び29はレーザ導入窓を各々図示する。

【0034】ここで、本実施の形態ではレーザ照射手段として同一の波長固定レーザ18aを用いているが、異なるレーザ装置を用いるようにしてもよい。

【0035】また、本実施の形態ではイオントラップを設けていないが、必要に応じてイオントラップを設け、目的とするもののみを捕捉するようにしてもよい。また、ベンゼンよりも軽い物質を排除するようなフィルタ的な用い方をするようにしてもよい。

【0036】ここで、キャピラリカラムのような試料導入手段15を用いる場合には、レーザの照射部の温度が100K以上となるので、洩れ出し分子線を冷却させることなくイオン化させ、ブロード化した分子スペクトルを得ることができる。

【0037】上記試料導入手段15としては、分子線を連続的に供給するものであればいずれでもよいが、石英製であるために有機分子の付着が生じにくいという点でキャピラリカラムが好ましい。

【0038】また、その孔径は250～530 $\mu\text{m}$ 、好適には320 $\mu\text{m}$ 程度とすることが望ましい。これはキャピラリカラムの孔径が上記範囲外であると、良好な洩れ出し分子線14とならないからである。上記キャピラリカラムの材質は石英等の非誘電体であるものが望ましい。

【0039】上記キャピラリカラム15から導入される洩れ出し分子線14のレーザ照射位置と、上記キャピラリカラム15の先端との距離が1mm以下、好適には0.3mm程度とするのが望ましい。これは、キャピラリカラム先端とレーザとの間がより近接しているのがレーザのイオン化効率が高く好ましいが、あまり接近しすぎると、キャピラリカラムの先端で絶縁破壊が生じることがあり、非常に幅の広い質量スペクトルを与える。この場合には、質量分解能が大幅に低下し、多数の成分が混在している実ガスの分析に適用することは困難となる。よって、レーザ照射による影響がない距離でできるだけ近接しているのが好ましい。

【0040】なお、本発明は試料導入手段として、上述したキャピラリカラム等による洩れだし分子線方式の手段に限定されるものではなく、例えば超音速ジェット流とするパルスバルブを使用することもできる。この場合には、パルスバルブを調整するために、図7に示したようにパルスドライバーとパルス遅延回路が別途必要となる。

【0041】また、上記レーザパルス波長は240～270nmとするのが好ましい。これは、上記波長範囲とすることで、ダイオキシン類及びダイオキシン類前駆体をイオン化させることができるからである。

【0042】本発明で使用可能なパルス幅としては、ナノ秒程度のパルス幅とするのが好ましい。

【0043】本発明の装置は有機化合物であれば、いずれの試料でも分析の対象となるが、特に、焼却炉、熱分解炉、熔融炉等からの排ガスの計測に用いることが排ガス中のダイオキシン類のリアルタイム分析の点から好適である。

【0044】本発明では質量分析装置19はリフレクトロン型のもを使用することが、質量分解能の向上の点から好ましい。これは、同一質量のイオンのうち、より大きな(小さな)並進エネルギーをもつものは折り返しの際に電場により深く(浅く)入り込むことによって実効的に長い(短い)距離を飛行する。このため、エネルギーの異なるイオンを同時刻に検出器に収束させることができることによるからである。

【0045】ここで、本発明による第1のレーザ光を集光させると共に第2のレーザ光を集光させないことによる2波長イオンによりスペクトルを測定することの相違について説明する。

【0046】第1のレーザ光17は集光レンズ16により100 $\mu\text{s}$ 程度に集光する場合には、図2(a)に示すように、分子に照射するレーザ光がシャープな形状となる。一方の集光レンズを用いることなく照射する第2のレーザ光19の場合には、広がった状態で分子線14の分子14aに照射することになり、両者が空間的及び時間的に重なる場合には、必ず、両者のビームの重なり31が生じ、イオン化率が高いものとなる。これに対し、従来技術の図8に示した第1のレーザ光07及び第2のレーザ光020を集光レンズ016で共に集光させた場合に、完全に光軸が一致した場合で、図2(b)に示すようなビームの重なり32になるが、少しでも光軸がずれた場合には、空間的なズレが生じ、図2(c)に示すようなビームの重なり33となり、イオン化率を向上させることが困難である。

【0047】また、上記第1のレーザ光の強度は第2のレーザ光の強度よりも強くなるようにしている。これは、第2のレーザ光のみで1波長イオン化を生じないようにするためである。よって、第2のレーザ光を照射した場合にはバックグラウンド程度の信号しか得られないようにレーザ光強度(光子密度)を弱くしている。

【0048】また、第2のレーザ光のレーザ照射のタイミングを調整する必要性については、三重項状態の寿命は $\mu\text{s}$ 程度と長いので、厳密な調整をする必要はない。よって、従来のようなパルス遅延回路を使用せずに、例えば波長可変レーザに使用する色素レーザ励起に使用したYAGレーザの5倍波を直接照射することでも高感度化を図ることができる。

【0049】次に、二波長イオン化質量分析装置により、ダイオキシン類の異性体を識別する概略を図3を用いて説明する。

【0050】図3はレーザ照射による励起状態を示し、基底状態(S<sub>0</sub>)からイオン化準位まで到達することで

イオン化される。

【0051】ここで、ベンゼンやモノクロロベンゼン程度の大きさの分子であれば励起状態 $S_1$ を励起可能な波長 $\nu_1$ のレーザを照射し、引き続いて励起状態 $S_1$ にある分子が波長 $\nu_2$ のレーザ光を吸収することでイオン化する。これに対して、ダイオキシン類では吸収帯が長波長域に移動しており、励起状態 $S_1$ を励起可能なレーザ波長 $\nu_2$ で分子を励起しても、波長 $\nu_1$ のレーザ光を2光子吸収を行なわなければイオン化しない。さらに、ダイオキシン類は塩素原子を有しているため、励起状態 $S_1$ にある分子は内部重原子効果によって速やかに別な励起状態 $T_1$ にエネルギー移動する。上記別な励起状態 $T_1$ の寿命は $\mu s$ 程度と励起状態 $S_1$ の寿命に対して長いので、別な励起状態 $T_1$ にある分子をイオン化する波長 $\nu_2$ のレーザ光を照射することでイオン化させることが可能となる。 $T_1$ は $S_1$ よりも低エネルギーにあり、必然的に波長 $\nu_2$ は波長 $\nu_1$ よりも短波長でなければならない。しかしながら、イオン化準位は連続状態にあるので、波長 $\nu_2$ は可変レーザにて発生させる必要はなく、例えばYAGレーザの5倍波(波長213nm)等を用いることができる。なお、塩素数の異なるダイオキシン類異性体は励起波長が近接しているものが存在するが、これは質量数の差で識別することが可能となる。

【0052】また、 $T_1$ からイオン化準位へ遷移する吸収断面積は基底状態 $S_0$ から励起状態 $S_1$ へ遷移する断面積よりも大きいので、波長 $\nu_2$ のレーザ光は集光レンズで集光する必要があるが、波長 $\nu_1$ のレーザ光は集光レンズで集光する必要はない。逆に波長 $\nu_1$ のレーザ光を集光すると高励起状態 $S_2$ 乃至はさらに高い励起状態を励起する可能性があり、異性体の選択的な励起は不可能となる。

【0053】このように本発明では一方のレーザ光を集光させないという二波長イオン化法と飛行時間型質量分析装置(Time of Flight Mass Spectroscopy:TOFMS)の併用することにより、ダイオキシン類の同族体を簡易に測定することができる。

【0054】ここで、本発明では、図1に示す上記試料採取管40の先端に介装されたフィルタ41は高温に耐えられるセラミックス製のフィルタが好適であり、採取管40の目詰まりを防止するために、フィルタのダスト除去率が99%以上のものを用いることが好ましい。

【0055】また、上記採取管40のフィルタ41の目詰まりを防止するために、例えば窒素ガスバージ等による逆洗浄を行う逆洗浄手段を設けるようにしている。この目詰まりの状態はスペクトル幅の広いレーザ光を用いており、ダイオキシン類以外の複数の有機分子も同時にイオン化することとなるので、当該ダイオキシン類以外の有機分子(例えばベンゼン等)を指標とし、該有機分子の信号強度変化を監視することにより、目詰まりを監視することができる。或いは信号強度の変化に關係な

く、一定時間の経過毎に窒素ガスのバージを行って逆洗浄を行うようにしてもよい。

【0056】また、採取管40の先端は炉内又は煙道内の燃焼排ガスの高温に晒されているので、当該部分ではダイオキシン類の再合成のおそれはない。よって、炉内又は煙道内のダイオキシン類の同族体の分布そのものを直接採取できることになる。

【0057】上記採取管40の周囲には保護手段42により覆われており、採取管温度が120~200℃となるように保持している。これは120℃未満であると、燃焼ガス13中には水分が多く含まれているので、その凝集を防止するためであり、一方200℃以上の高温となるとダイオキシン類の再合成が開始するのでこれを防ぐためである。

【0058】また、排気ガスの吸引速度は0.5~1.0リットル/分程度とするのがよい。これは排気ガス中のサブミクロン単位のだストが配管に付着することがないようにするためである。

【0059】上記レーザとしては半導体レーザ、エキシマレーザ、チタンサファイヤレーザの3倍波等が使用可能である。

【0060】なお、ダイオキシン類の同族体に分析において、分子量が異なる試料の場合には、質量スペクトルより直ちに識別が可能であり、同一分子量の場合においても、目的質量数のイオン信号の波長依存性を予め検出することで、異性体の識別が可能となる。

【0061】

【実施例】以下、本発明の好適な一実施例について説明する。

【0062】内径320 $\mu m$ 、長さ2mのキャピラリカラムを使用し、真空チャンパー中に試料ガス(モノクロロベンゼン50ppm、窒素バランス)を導入した。イオン化用のレーザはパルス波長が269.8nm、パルス幅が10ns、パルスエネルギーが500 $\mu J$ /パルスのYAG励起・波長可変色素レーザである。第1のレーザ光は、焦点距離70cmの石英レンズでキャピラリカラムの下流1mm以内の地点に照射した。第2のレーザ光は波長YAGレーザの5倍波(波長213nm)を使用し、第1のレーザ光を照射する光学窓の反対側の光学窓より集光レンズを使用しないで照射した。生成したイオンは、飛行時間型質量分析計にて検出した。

【0063】本実施例では、洩れ出し分子線を使用するので、超音速ジェット流とは異なり、分子が冷却されないために分子のスペクトル幅は200pm以上に広がり、レーザ光子の利用効率が一桁以上向上すると共に第2のレーザ光の照射、三重項を対象とすることによるレーザ照射タイミングの簡素化を実現することができ、実用的な感度でリアルタイム検出が可能となる。

【0064】[第2の実施の形態]次に本発明の測定装置を用いた炉の制御方法の実施の形態について説明す



る。図4は燃焼制御システムの概略図である。図4に示すように、本実施の形態の制御システムは、焼却炉51内に燃焼物52を投入し、燃焼による発生熱量を一定に維持するとともに、ダイオキシン類などの有害ガスの発生を抑制する焼却炉における燃焼制御システムにおいて、焼却炉、熱分解炉、熔融炉等の炉51内のダイオキシン類を瞬時に計測可能なダイオキシン類分析装置53と燃焼用空気制御手段54とを具備し、ダイオキシン類濃度を時間遅れなく検出し、検出したダイオキシン類濃度に応じて燃焼空気量を変化させるシステムである。ここで、本実施の形態での焼却炉51は流動床炉であり、底部に流動層55を有した構成となっている。前記流動層55の下流側には、燃焼物52を燃焼した後の灰を所定の位置に搬送する灰シュート56が配置されている。前記流動層55には、一次燃焼空気量制御弁57を介在させた配管58を介して押込送風機59が接続されている。

【0065】一次燃焼空気は、流動層55の下部から任意の箇所に供給されるようになっている。また、流動床炉51の下部側寄りには、二次燃焼空気量制御弁60を介在させた配管61を介して押込送風機62が接続されている。ここで、二次燃焼空気は、一次燃焼にて発生した燃焼ガスを流動床炉51の上部にて燃焼させる働きをする。

【0066】前記流動床炉51の下部側壁には、都市ごみ等の燃焼物を流動層55内に投入する燃焼物供給ホッパ63が設けられている。このホッパ63の下部側には、モータにより駆動して燃焼物52を流動層55に押し出すフィーダ64が設けられている。このフィーダ64により送られてきた燃焼物52は、流動層55内でガス化され、流動層55の上部の流動床炉51内で燃焼する。

【0067】前記流動床炉51の上段には、流動床炉51で燃焼して得られた高温の燃焼ガスを冷却するボイラ65、有毒ガス、粒子状物を除去する排ガス処理設備66、排ガスを誘引する誘引送風機67、及び排ガスを大気中に放出する煙突68が順次接続されている。また、前記排ガス処理設備66の上部付近には、該設備66内に消石灰、活性炭等を必要に応じて噴霧する噴霧装置69が配置されている。

【0068】前記流動床炉51の上部には、炉内の燃焼ガス中のダイオキシン類濃度を瞬時に計測可能な計測手段としてのダイオキシン類分析装置53が設けられている。この分析装置53は、図1に示す構成からなり、測定情報はコントローラ71に電気的に接続されている。前記コントローラ71は、前記一次燃焼空気量制御弁57及び二次燃焼空気量制御弁60及び酸素量調整弁73及び助燃バーナ72にそれぞれ電気的に接続されている。また、コントローラ71には、ボイラ蒸発量の情報80及び温度計測情報81が送られていると共に、供給

フィーダを制御する制御手段82、ストーカを制御する制御手段83、酸素供給量手段84に信号を送って制御している。

【0069】燃焼制御はダイオキシン類の濃度に応じて、前記一次燃焼空気量制御又は二次燃焼空気量制御、燃焼空気の酸素濃度制御、若しくはこれらの全てを必要に応じて行うようにすればよい。また、制御を炉内温度、炉内ガス対流時間、炉内攪拌力のいずれか又はこれらの組合せにより制御するようにしてもよい。

【0070】また、前記前記コントローラ71には予測制御手段を内在された場合には、ダイオキシン類分析装置53による計測結果に基づく時系列データからダイオキシン類濃度の変動を予測することができる。予測制御手段は、例えばベースライン（平均値）の制御を行うファジー制御器と、ダイオキシン類濃度の発生を抑制するカオス制御器とを有している。

【0071】ここで、カオス制御器は、ダイオキシン類分析装置53による計測結果に基づく時系列データからある一定時刻先のダイオキシン類濃度を予測し、ピークが発生すると予測した場合に、二次燃焼空気量を増やすような操作量を算出する。ファジー制御器は、排ガスによる計測結果とダイオキシン類濃度設定値の偏差から、それを0とするような操作量を算出する。カオス制御器で求めた操作量と、ファジー制御器29による操作量とを合わせた操作量により、一次燃焼空気量制御弁57及び二次空気量制御弁60を操作し、プラントのダイオキシン類濃度を制御する。

【0072】こうした構成の燃焼制御装置のカオス理論を用いた燃焼制御操作の一例を以下に示すが、本発明の燃焼制御は以下に限定されるものではない。まず、燃焼物供給ホッパ63から都市ごみ等の燃焼物52を流動床炉51の流動層55に投入する。投入された燃焼物は流動層55内でガス化され、流動床炉51内で燃焼する。そして、その排ガスは、ボイラ65で冷却され、ろ過式集塵機等の排ガス処理設備66で有害ガス、粒子状物を除去され、誘引送風機67により誘引され、煙突68より大気中に放出される。一方、流動床炉51の上部ではダイオキシン類分析装置53によりダイオキシン類濃度が瞬時に計測され、その計測結果による信号を予測制御装置（図示せず）へ送り、この予測制御装置でダイオキシン類濃度の変動予測をカオス理論で行った後、予測制御装置による信号をコントローラ71に送り、一次燃焼空気量制御弁57、二次燃料空気量制御弁60の夫々の開度を調節して一次燃焼空気量、二次燃焼空気量の調整を行う。

【0073】このように、流動床炉51の上部にダイオキシン類分析装置53を取り付け、炉内の燃焼ガス中のダイオキシン類濃度をリアルタイムで計測し、その時系列データからカオス理論を用いた予測制御装置により一酸化炭素の濃度の変動を予測し、これに基づいて流動床

炉51の下部側での一次燃焼空気量、二次燃焼空気量を調整するため、ダイオキシン類濃度のピークを所定値以下に抑制し、ダイオキシン類の発生量を低減することができる。

【0074】今後新設する炉の炉出口におけるダイオキシン類濃度は $0.5 \text{ ng-TEQ/Nm}^3$  を目標としており、当該濃度を計測することが必要となる。 $0.1 \text{ ng-TEQ/Nm}^3$  に想到するダイオキシン類濃度に相当するモノクロロベンゼン（ダイオキシン類の前駆体）及び5塩素ジベンゾフラン（P, CDF）の濃度はそれぞれ $20 \text{ ng/Nm}^3$  と $0.5 \text{ ng/Nm}^3$  であり、本発明の装置を用いることによりこの濃度の検出が可能となる。

【0075】本発明のダイオキシン類分析装置を用いることにより、炉内及び排ガス煙道のダイオキシン類の濃度を5〜20秒程度の時間的な遅れでリアルタイムの検出が可能となる。よって、図5に示すように、炉内のダイオキシン類（DXN）のピークAに引き続き計測器で検出される信号Bが追従する形で計測がなされるので、ダイオキシン類の濃度が向上したことを計測することができ、直ちに上述した制御を行うことにより、ダイオキシン類の発生が制御されたピークCを検出することとなる。

【0076】排ガスを採取する場所は上述したように炉内の限定されるものではなく、炉からボイラ65への煙道、ボイラ65から排ガス処理設備66の煙道内に必要に応じて配置することができる。

【0077】特に、ボイラ65と排ガス処理設備66との間にダイオキシン類分析装置53を設置することにより、炉内ではダイオキシン類の発生がない場合、炉の後流でダイオキシン類前駆体の再合成によりダイオキシン類が発生したことが判定でき、噴霧装置69から吸着剤である活性炭を噴霧することで排ガス中のダイオキシン類を吸着することができ、外部へ排出することを防止することができる。

【0078】また、活性炭を噴霧する代わりに副燃焼手段である助燃バーナ72を煙道に設置し、発生したダイオキシン類を燃焼処理することもできる。

【0079】

【発明の効果】以上述べたように、第1の発明によれば、真空容器内に試料を導入する試料導入手段と、該導入された試料に波長の異なるレーザ光を空間的な重なりをもって照射するレーザ照射手段と、上記レーザ照射により生成した分子イオンの分析を行う飛行時間型質量分析装置とを備えてなると共に、上記波長の異なるレーザ光の照射が、第1のレーザ光は集光レンズによりレーザ光を絞り込みつつ照射すると共に、第2のレーザ光は集光レンズを使用せずにレーザ光を絞り込みつつ照射するので、集光レンズを使用した第1のレーザ光に集光レンズを使用しないレーザ光を照射することで確実に第2のレーザ光が照射され、イオン化効率が向上する。

【0080】第2の発明は、第1の発明において、上記第1のレーザ光の強度が第2のレーザ光の強度よりも強いので、第2のレーザ光による一波長イオン化を生じることがない。

【0081】第3の発明は、第1の発明において、上記第1のレーザが波長可変レーザであり、第2のレーザが波長固定レーザであるので、目的試料に対し任意の波長を選択することができる。

【0082】第4の発明は、第1の発明において、上記試料導入手段が試料分子を超音速ジェット流のバルス状に導入するバルスバルブであるので、選択的に試料をイオン化することができる。

【0083】第5の発明は、第1の発明において、上記試料導入手段が試料分子を洩れ出すように連続的に導入するキャピラリカラムであるので洩れ出し分子線にて冷却されていない分子の吸収線の幅が向上し、イオン化効率が向上する。

【0084】第6の発明は、第1の発明において、上記試料導入手段がキャピラリカラムであり、その孔径が $250 \sim 530 \mu\text{m}$  であるので、洩れ出し分子線が好適になる。

【0085】第7の発明は、第3の発明において、上記キャピラリカラムから導入される洩れ出し分子線のレーザ照射位置と、上記キャピラリカラムの先端との距離が $1 \text{ mm}$  以下であるので、試料のイオン化効率が向上する。

【0086】第8の発明は、第1の発明において、上記試料が焼却炉、熱分解炉、溶融炉等からの排ガスであるので、排ガス中のダイオキシン類等のリアルタイムの分析が可能となる。

【0087】第9の発明は、第1の発明において、上記飛行時間型質量分析装置がリフレクトロン型の質量分析装置であるので、検出感度を向上することができる。

【0088】第10の発明は、焼却炉、熱分解炉、溶融炉等から排出される排ガス中のダイオキシン類を含む燃焼ガスを直接採取する採取手段と、該ダイオキシン類を含む採取ガスをリアルタイムで分析する二波長光イオン化質量分析装置とを備えてなるので、燃焼ガス中のダイオキシン類の同族体をリアルタイムで直接分析することが可能となる。

【0089】第11の発明は、焼却炉、熱分解炉、溶融炉等の炉内に燃焼物を投入し、燃焼による発生熱量を一定に維持するとともに、ダイオキシン類などの有害ガスの発生を抑制する焼却炉における燃焼制御システムにおいて、焼却炉、熱分解炉、溶融炉等からの排ガス中のダイオキシン類を瞬時に計測可能な二波長光イオン化質量分析装置と燃焼用空気制御手段とを具備し、ダイオキシン類濃度を時間遅れなく検出し、検出したダイオキシン類濃度に応じて燃焼空気量を変化させるので、ダイオキシン類の発生を防止した燃焼を行うことができる。

【0090】第12の発明は、第11の発明において、  
燃焼用空気の制御手段が一次燃焼空気又は二次燃焼空気  
のいずれか一方又は両方の空気量及び酸素濃度を制御す  
ることを特徴とする。

【0091】第13の発明は、第11の発明において、  
上記ダイオキシン類の排出制御が炉内温度、炉内ガス対  
流時間、炉内攪拌力のいずれか又はこれらの組合せによ  
り制御するので、燃焼状況に応じたダイオキシン類の発  
生がない燃焼を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態にかかる二波長光イオン化質量分  
析装置の概略図である。

【図2】分子に照射するレーザー光のビームの重なり状態  
を示す図である。

【図3】分子の励起状態を示す図である。

【図4】燃焼制御システムの概略図である。

【図5】燃焼制御の前後を示す図である。

【図6】COとダイオキシン類との相関図である。

【図7】従来の光イオン化質量分析装置の概略図であ  
る。

【図8】従来の二波長光イオン化質量分析装置の概略図  
である。

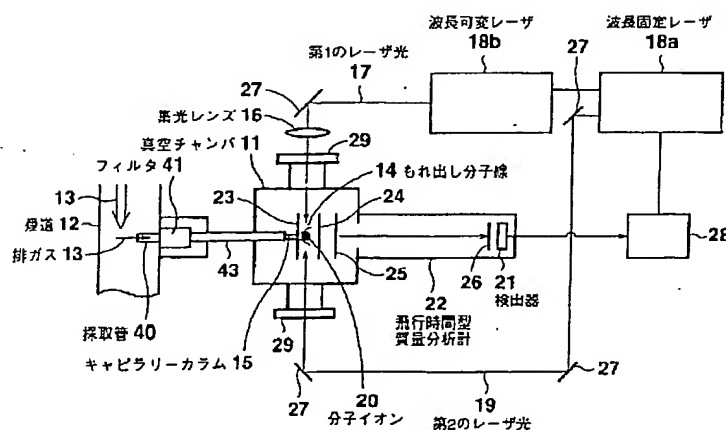
【符号の説明】

- 11 真空チャンバー
- 12 煙道
- 13 排ガス
- 14 洩れ出し分子線
- 15 集光レンズ
- 17 第1の波長レーザー光
- 18a 波長固定レーザー

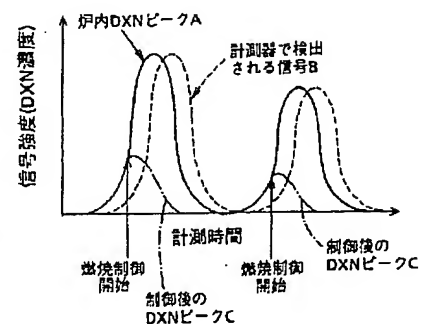
\*18b 波長可変レーザー

- 19 第2の波長レーザー光
- 20 分子イオン
- 21 イオン検出器
- 22 飛行時間型質量分析装置
- 23 ~26 電極
- 27 ミラー
- 28 デジタルオシロスコープ
- 29 レーザ導入窓
- 51 炉
- 52 燃焼物
- 53 ダイオキシン類分析装置
- 54 燃焼用空気制御手段
- 55 流動層
- 56 灰シュート
- 57 一次燃焼空気量制御弁
- 58 配管
- 59 押込送風機
- 60 二次燃焼空気量制御弁
- 61 配管
- 62 押込送風機
- 63 燃焼物供給ホッパ
- 64 押し出すフィーダ
- 65 ボイラ
- 66 排ガス処理設備
- 67 誘引送風機
- 68 煙突
- 69 噴霧装置
- 71 コントローラ
- \*30 72 助燃バーナ

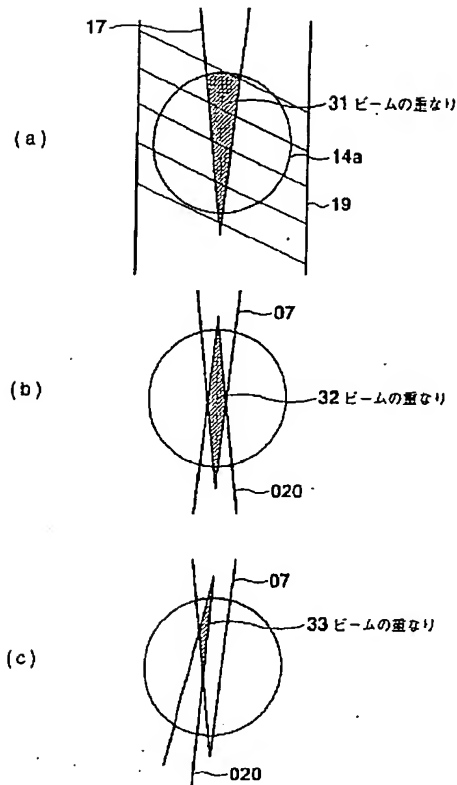
【図1】



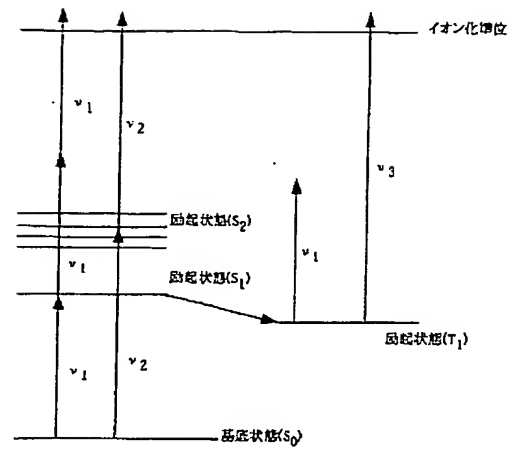
【図5】



【図2】

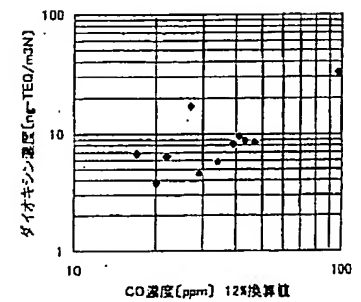


【図3】

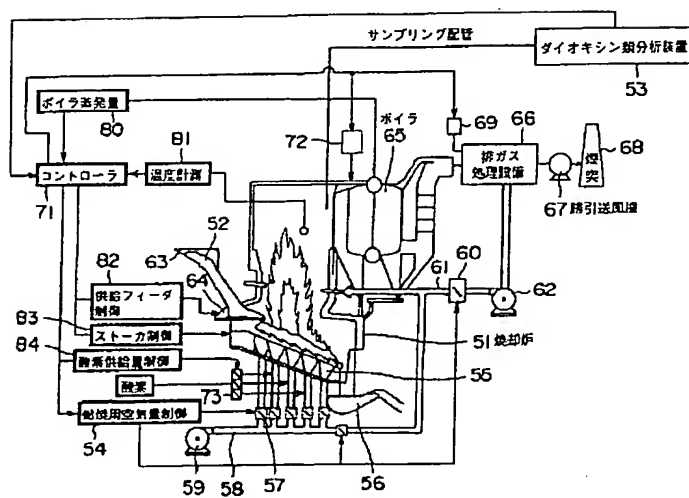


【図6】

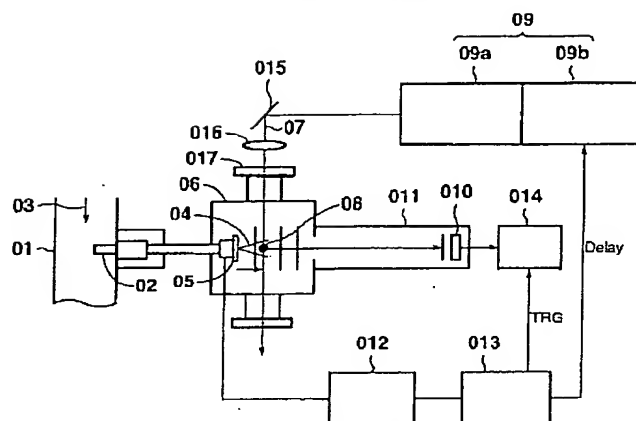
COとダイオキシンの相関



【図4】



## 從來技術

[illegible]

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H O 1 J 49/40

F I  
H O 1 J 49/40

テーマコード (参考)